

**NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

Pat nt Number: JP7192723  
Publication date: 1995-07-28  
Inventor(s): YAMAMOTO YUJI; others: 04  
Applicant(s): SANYO ELECTRIC CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP7192723  
Application Number: JP19930350460 19931227  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M4/02; H01M10/40  
EC Classification:  
Equivalents: JP3203118B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in cycle characteristic and holding characteristic by adding a specific quantity of metal oxide capable of storing or discharging lithium into a carbon material capable of storing or discharging lithium when the carbon material is used as a negative electrode.

**CONSTITUTION:** In a nonaqueous electrolyte secondary battery where a carbon material capable of storing or discharging a lithium ion is used as a negative electrode, 1-10wt% of metal oxide capable of storing or discharging lithium is added into the carbon material with respect to the total weight of the metal oxide and the carbon material. FeO, FeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO, SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or MoO<sub>3</sub> is used as the metal oxide. Consequently, it is possible to prevent the increase in potential of the negative electrode in an electric discharging final period, thus providing the nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in cycle characteristic and holding characteristic in an electrically discharged state.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-192723

(43) 公開日 平成7年(1995)7月28日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-350460

(22) 出願日 平成5年(1993)12月27日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 山本 祐司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 末森 敦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 啓弘

最終頁に続く

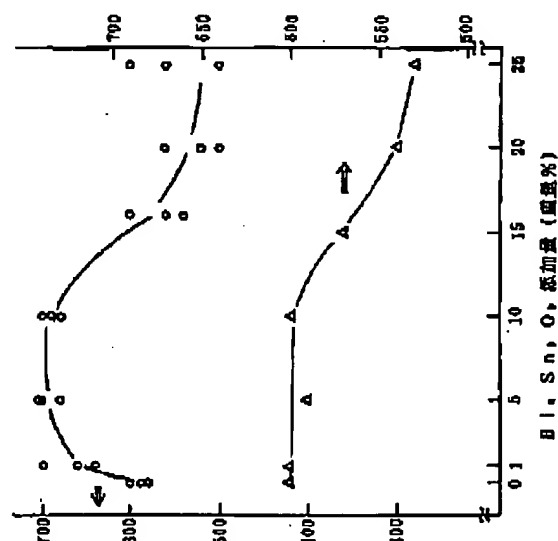
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【構成】 リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を負極に用いてなる非水電解液二次電池において、前記炭素材料に、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な金属酸化物が、当該金属酸化物と前記炭素材料との総量に対して、1～10重量%添加される。

【効果】 炭素材料に所定量のリチウムを吸蔵及び放出することが可能な金属酸化物が添加されているので、放電末期においても負極電位が急上昇しにくい。それゆえ、充放電サイクル時又は放電状態で保存した時に電解液の分解や集電体材料（銅など）の溶出が起きにくくなり、充放電サイクル特性及び放電状態での保存特性に優れる。

(474) 蓄電容量の増大効果



(47) 蓄電容量

(2)

特開平7-192723

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を負極に用いてなる非水電解液二次電池において、前記炭素材料に、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な金属酸化物が、当該金属酸化物と前記炭素材料との総量に対して、1～10重量%添加されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】前記金属酸化物が $\text{FeO}$ 、 $\text{FeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 又は $\text{MoO}_3$ である請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭素材料を負極材料とする負極を備える非水電解液二次電池に係わり、詳しくは放電末期の負極側における電解液の分解を起りにくくすることによりサイクル特性及び保存特性に優れた非水電解液二次電池を得ることを目的とした、負極の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、非水電解液二次電池が、エネルギー密度が高く、しかも水の分解電圧を考慮する必要が無いため高電圧化が可能であるなどの利点があることから、脚光を浴びつつある。

【0003】而して、非水電解液二次電池の負極材料として、サイクル寿命の長期化を図るべく、樹枝状の電析リチウムの成長に因る内部短絡の虞れの無いコークス、黒鉛、有機物焼成体等のリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料が提案されている。

【0004】しかしながら、炭素材料を負極材料として用いると、負極電位が2V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 以上に貴となる放電末期に電解液の分解が起こり、特に負極集電体の材料として銅を用いた場合には、銅の溶出が同時に起こる。これらの原因により、従来のこの種の非水電解液二次電池には、サイクル特性及び放電状態での保存特性が良くないという問題があった。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、放電末期における負極電位の急上昇を防止することにより、サイクル特性及び放電状態での保存特性に優れた非水電解液二次電池を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を負極に用いてなる非水電解液二次電池において、前記炭素材料に、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な金属酸化物が、当該金属酸化物と前記炭素材料との総量に対して、1～10重量

2

%添加されてなる。

【0007】上記金属酸化物の具体例としては、 $\text{FeO}$ 、 $\text{FeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ が挙げられるが、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能であって、それゆえ放電末期における負極電位の急上昇を各充放電サイクルにおいて繰返し防止し得るものであれば特にこれらに限定されない。

【0008】金属酸化物の添加量は、当該金属酸化物と前記炭素材料との総量（100重量%）に対して、1～10重量%の範囲である。金属酸化物の添加量が1重量%未満の場合は過少のため負極電位の急上昇が十分に防止されず、一方同添加量が10重量%を越えた場合は、炭素材料の量が少なくなり電池容量が低下するとともに、添加せる金属酸化物の導電性が低いことに起因して負極の抵抗が大きくなり、その結果負極での充電反応が不均一となり電解液が分解する電位部分が部分的に存在するようになるため充電状態での保存特性が低下する。

【0009】本発明における炭素材料としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能なものであれば特に制限されないが、格子面（002）面の $d$ 値（ $d_{002}$ ）が3.35～3.40Åで、 $c$ 軸方向の結晶子の大きさ（ $L_c$ ）が500Å以上である、黒鉛化度が高く、しかも結晶性の高い炭素材料を用いた場合に、特に放電末期に負極の表面で電解液の分解が顕著に起こる。それゆえ、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な金属酸化物を炭素材料に添加する本発明の効果も、上記範囲の $d_{002}$ 及び $L_c$ を有する炭素材料を用いた場合に特に顕著に発現される。

## 【0010】

【作用】炭素材料に所定量の金属酸化物が添加されているので、放電末期においても負極電位が急上昇しにくい。すなわち、放電末期における電池電圧の低下が緩やかになる。それゆえ、電解液の分解や集電体材料（銅など）の溶出が起こりにくい卑な負極電位領域で各サイクルにおける放電を終止することが容易になる。なお、金属酸化物の添加により負極電位が急上昇しにくくなる理由は定かでないが、充電時に炭素材料に吸蔵されたりリチウムイオンの殆どが、放電末期に電解質中へ放出されても、充電時に金属酸化物に吸蔵されたりリチウムイオンが放出されるまでは、この金属酸化物中のリチウムイオンが負極電位の急上昇を抑止するためと推察される。

## 【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

## 【0012】（実施例1）

【正極の作製】正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$  90重量

(3)

特開平7-192723

3

量部と、導電剤として的人造黒鉛5重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチルピロリドン溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に、ドクターブレード法により塗布し、150°Cで2時間真空乾燥して正極を作製した。

【0013】〔負極の作製〕黒鉛粉末( $d_{500} = 3.357 \text{ \AA}$ ;  $L_c = 500 \text{ \AA}$ )95重量部と、添加剤としてのFeO粉末5重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチルピロリドン溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーを負極集電体としての銅箔の両面に、ドクターブレード法により塗布し、150°Cで2時間真空乾燥して負極を作製した。

【0014】〔電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶かして電解液を調製した。

【0015】〔電池の組立〕以上の正負両極及び電解液を用いてAAサイズ(単3型)の本発明電池BA1を組み立てた。なお、セパレータとしてイオン透過性のポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

【0016】図1は作製した本発明電池BA1の断面図であり、同図に示す本発明電池BA1は、正極1及び負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極外部端子7などからなる。正極1及び負極2は非水電解液が注入されたセパレータ3を介して滴巻き状に巻き取られた状態で負極\*

4

\*缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極外部端子7に接続され、電池BA1内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0017】〔実施例2〜12〕負極の作製において、FeO粉末5重量部に代えて、FeO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、MoO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、WO<sub>3</sub>、WO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>を5重量部用いたこと以外は実施例1と同様にして、順に本発明電池BA2〜BA12を組み立てた。

【0018】〔比較例1〕負極の作製において、FeO等の添加剤を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC1を組み立てた。

【0019】〔各電池の放電状態での保存特性〕本発明電池BA1〜BA12及び比較電池BC1について、200mAで4.2Vまで充電した後、200mAで2.75Vまで放電したときの、放電直後の開回路電圧、60°Cで5日間保存した後の開回路電圧及び60°Cで10日間保存した後の開回路電圧をそれぞれ求めた。次いで、60°Cで10日間保存した後の各電池を、200mAで4.2Vまで充電した後、200mAで2.75Vまで放電して、放電容量を求めた。結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

添加剤	金属酸化物の添加量	保存前の開回路電圧(V)	60°C 5日保存後の開回路電圧(V)	60°C 10日保存後の開回路電圧(V)	60°C 10日保存後の放電容量(mAh)
FeO	5重量%	3.25	3.20	3.20	600
FeO <sub>2</sub>	5重量%	3.25	3.21	3.19	590
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5重量%	3.20	3.18	3.17	590
SnO	5重量%	3.28	3.24	3.25	600
SnO <sub>2</sub>	5重量%	3.31	3.29	3.25	580
MoO <sub>3</sub>	5重量%	3.27	3.25	3.23	585
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5重量%	3.25	3.20	3.18	590
Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5重量%	3.24	3.20	3.18	590
WO <sub>2</sub>	5重量%	3.33	3.00	2.95	575
WO <sub>3</sub>	5重量%	3.31	3.10	2.90	585
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5重量%	3.29	2.98	2.96	590
MoO <sub>2</sub>	5重量%	3.40	3.22	3.18	600
無添加	—	3.30	2.50	0.05	250

【0021】表1に示すように、本発明電池BA1〜BA12は、比較電池BC1に比し、保存に因る電圧降下が極めて小さい。これは、本発明電池BA1〜BA12では自己放電による負極電位の上昇が緩やかであったのに対して、比較電池BC1では自己放電により負極電位

が急上昇したことを示している。また、本発明電池BA1〜BA12では60°Cで10日間保存した後の放電容量が大きいのにに対して、比較電池BC1では同放電容量が小さい。これは、比較電池BC1では、保存中に電解液の分解が激しく起こったためである。

(4)

特開平7-192723

5

【0022】〔添加剤の添加量と1サイクル目の放電容量及びサイクル寿命との関係〕負極の作製において、FeO粉末5重量部に代えて、Bi:Sn:O<sub>2</sub>粉末を種々の割合で黒鉛粉末に添加したこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液二次電池を組み立て、各電池の1サイクル目の放電容量及びサイクル寿命を調べた。サイクル寿命は、放電容量が1サイクル目の放電容量の75%以下となった時点のサイクル数で評価した。結果を、図2に示す。

【0023】図2は、Bi:Sn:O<sub>2</sub>粉末の添加量と1サイクル目の放電容量及びサイクル寿命との関係を、左縦軸にサイクル数(回)を、右縦軸に1サイクル目の放電容量(mAh)を、また横軸にBi:Sn:O<sub>2</sub>粉末の添加量(重量%;黒鉛粉末とBi:Sn:O<sub>2</sub>粉末の総量に占めるBi:Sn:O<sub>2</sub>粉末の重量%)をとって示したグラフであり、同図に示すように、Bi:Sn:O<sub>2</sub>粉末の添加量が1重量%未満であると、サイクル寿命が短くなり、また同添加量が10重量%を越えると、1サイクル目の放電容量(電池容量)が低下する。このことから、電池容量が大きく、しかもサイクル寿命の長い電池を得るためには、Bi:Sn:O<sub>2</sub>粉末の添加量を1~10重量%に規制する必要があることが分かる。なお、他の添加剤についても、それらの添加量を上

6

記範囲に規制する必要があることを確認した。

【0024】叙上の実施例では本発明を円筒型電池に適用する場合の具体例について説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は扁平型、角型等、種々の形状の非水系電池に適用し得るものである。

【0025】

【発明の効果】炭素材料に所定量のリチウムを吸蔵及び放出することが可能な金属酸化物が添加されているので、放電末期においても負極電位が急上昇しにくい。それゆえ、充放電サイクル時又は放電状態で保存した時に電解液の分解や集電体材料(銅など)の溶出が起こりにくくなり、充放電サイクル特性及び放電状態での保存特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製した本発明電池の断面図である。

【図2】Bi:Sn:O<sub>2</sub>粉末の添加量と1サイクル目の放電容量及びサイクル寿命との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

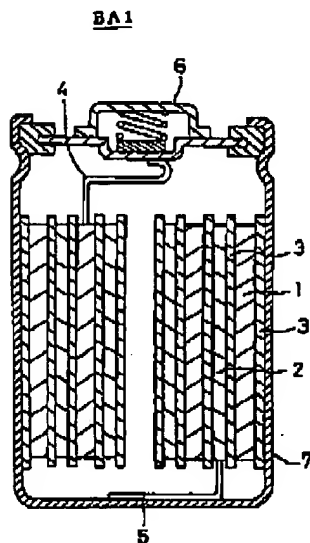
20 BA1 本発明電池

1 正極

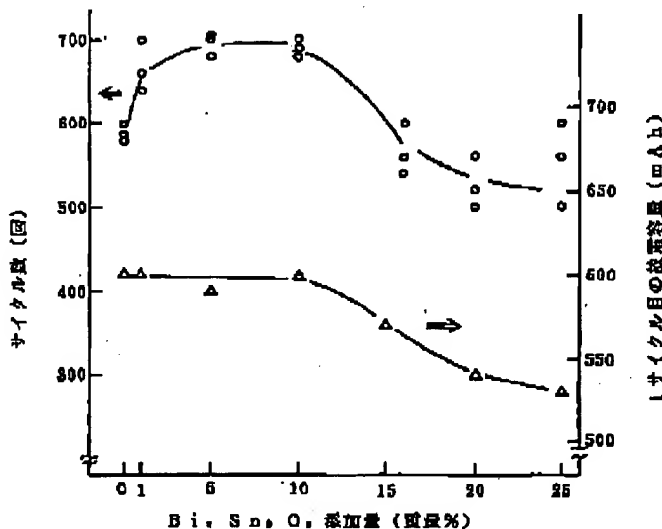
2 負極

3 セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内